

(Translation)

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this office.

Date of Application: 23 October 2002

Application Number: JP2002-308345

[ST.10/C]: [JP2002-308345]

Applicant(s): HOYA CORPORATION

20 October 2003

Yasuo Imai
Commissioner,
Japan Patent Office (sealed)

Issuance No. 2003-3085993

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 0 8 3 4 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 0 8 3 4 5]

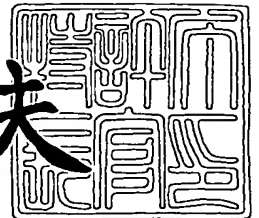
出 願 人 H O Y A 株 式 会 社
Applicant(s):

出
願
番
号
特
許
庁
長
官
印

2 0 0 3 年 1 0 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 NP-1856

【提出日】 平成14年10月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C03F 1/08

【発明の名称】 ハーフトーン型位相シフトマスクブランクスの製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 三井 勝

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 鈴木 寿幸

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 石原 重徳

【特許出願人】

 【識別番号】 000113263

 【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

 【代表者】 鈴木 洋

【代理人】

 【識別番号】 100080850

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中村 静男

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 006976

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717248

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハーフトーン型位相シフトマスクブランクス製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ハーフトーン膜を少なくとも 1 層含む位相シフト膜を透明基板上に有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクス製造方法において、

金属およびシリコンを含むターゲットを用い、反応性ガスを含む雰囲気下に反応性スパッタリングを行うことにより、前記透明基板上に前記ハーフトーン膜を成膜する工程を有し、

前記反応性スパッタリングによるハーフトーン膜の成膜が、反応性ガスの流量の変化に対して放電特性が安定となる領域から選択される反応性ガスの流量下に、前記ターゲットとして、所望のハーフトーン膜光学特性が得られるように金属とシリコンの組成比を選択したターゲットを用いて行われることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクス製造方法。

【請求項 2】 ハーフトーン膜を少なくとも 1 層含む位相シフト膜を透明基板上に有し、前記ハーフトーン膜の光学特性がそれぞれ異なる複数種のハーフトーン型位相シフトマスクブランクス製造方法において、

金属およびシリコンを含むターゲットを用い、反応性ガスを含む雰囲気下に反応性スパッタリングを行うことにより、前記透明基板上に前記ハーフトーン膜を成膜する工程を有し、

前記反応性スパッタリングによるハーフトーン膜の成膜が、反応性ガスの流量の変化に対して放電特性が安定となる領域から選択される反応性ガスの流量下に、前記ターゲットとして、所望の異なるハーフトーン膜光学特性が得られるように金属とシリコンの組成比をそれぞれ選択した複数種のターゲットを用いて行われることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクス製造方法。

【請求項 3】 反応性ガスが窒素、酸素、炭素、フッ素およびこれらの化合物の中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】 請求項 1、2 または 3 に記載の方法によって製造されたことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクス。

【請求項 5】 請求項 4 に記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクス

スを用いて製造されたことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハーフトーン型位相シフトマスクブランクスの製造方法、ハーフトーン型位相シフトマスクブランクスおよびハーフトーン型位相シフトマスクに関する。さらに詳しくは、本発明は、量産するに際し、光学特性のばらつきを抑えることができるハーフトーン型位相シフトマスクブランクスの製造方法、この方法により得られたハーフトーン型位相シフトマスクブランクスおよび該マスクブランクスを用いて作製されたハーフトーン型位相シフトマスクに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ICやLSIなどの半導体素子の製造においては、フォトレジスト組成物を用いたフォトリソグラフィによる微細加工が行われている。これは、シリコンウェーハなどの基板上にフォトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上に所定のパターンが設けられたマスクを介して紫外線などの活性光を照射し、それを現像して得られたレジストパターンを保護膜として、該基板をエッチングする方法である。

【0003】

ところが、近年、半導体素子の高集積化が急速に高まり、超LSIなどの製造においてはサブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターンの加工精度が要求されるようになってきた。それに伴い、露光光源として従来用いられてきた紫外線では、波長による制限があることから、露光波長は短波長化の傾向にあり、現在g線からi線、さらにはdeep-UVやエキシマレーザー光といった遠紫外光を用いて露光が行われるようになってきた。

【0004】

ところで、DRAM（記憶保持動作が必要な随時書き込み読み出しメモリー）は、現在256メガビットの量産体制が確立されており、今後メガビット級からギガビット級へのさらなる高集積化がなされようとしている。それに伴い集積回

路の設計ルールもますます微細化しており、線幅（ハーフピッチ） $0.10\mu\text{m}$ 以下の微細パターンが要求されるのも時間の問題となってきた。

【0005】

パターンの微細化に対応するための手段の1つとして、これまでに、前記したように露光光源の短波長化によるパターンの高解像化が進められてきた。その結果、現在のフォトリソグラフィー法における露光光源として、KrFエキシマレーザー光（ 248nm ）、ArFエキシマレーザー光（ 193nm ）が主に使用されるようになり、さらにはF₂エキシマレーザー光（ 157nm ）の使用が検討されている。

【0006】

しかしながら、このような露光波長の短波長化は、解像度を改善する反面、同時に焦点深度が減少するため、レンズを始めとする光学系の設計に対する負担増大や、プロセスの安定性の低下など、好ましくない事態を招来する。

そこで、このような問題に対処するために、位相シフトリソグラフィー法が用いられるようになってきた。この位相シフトリソグラフィー法は、光学系には変更を加えず、マスクだけの変更でフォトリソグラフィーの解像度を向上させる方法であり、フォトマスクを透過する露光光間に位相差を与えることにより、透過光相互の干渉を利用して解像度を飛躍的に向上できるようにしたものである。該位相シフトリソグラフィー法においては、微細パターンを転写するためのマスクとして、位相シフトマスクが使用される。

【0007】

この位相シフトマスクは、例えばマスク上のパターン部分を形成する位相シフター部と、位相シフター部の存在しない非パターン部からなり、両者を透過してくる光の位相を 180° ずらすことで、パターン境界部分において、光の相互干渉を起こさせることにより、転写像のコントラストを向上させる。位相シフター部を通る光の位相シフト量 ϕ （rad）は、位相シフター部の複素屈折率実部 n と膜厚 d に依存し、下記数式（1）の関係がなり立つことが知られている。

【0008】

$$\phi = 2\pi d(n-1)/\lambda \quad \dots (1)$$

ここで、 λ は露光光の波長である。したがって、位相を 180° ずらすためには、膜厚 d を

$$d = \lambda / \{ 2 (n - 1) \} \quad \dots (2)$$

とすればよい。この位相シフトマスクにより、必要な解像度を得るための焦点深度の増大が達成され、露光波長を変えずに解像度の改善とプロセスの適用性を同時に向上させることが可能となる。

【0009】

位相シフトマスクはマスクパターンを形成する位相シフター部の光透過特性により完全透過型（レベンソン型）位相シフトマスクと、ハーフトーン型位相シフトマスクに実用的には大別することができる。前者は、位相シフター部の光透過率が、非パターン部（光透過部）と同等であり、露光波長に対してほぼ透明なマスクであって、一般的にラインアンドスペースの転写に有効であるといわれている。一方、後者のハーフトーン型では、位相シフター部（光半透過部）の光透過率が非パターン部（光透過部）の数%から数十%程度であって、コンタクトホールや孤立パターンの作成に有効であるといわれている。

【0010】

ハーフトーン型位相シフトマスクのうちには、主に透過率を調整する層と主に位相を調整する層からなる2層型のハーフトーン型位相シフトマスクや、構造が簡単で製造が容易な単層型のハーフトーン型位相シフトマスクがある。

現在は、ハーフトーン位相シフター部がMoSiN膜あるいはMoSiON膜からなる単層膜で構成されているものが主流となっている。

【0011】

このような、MoSiN膜あるいはMoSiON膜は、通常、MoSiターゲットを用いて、不活性ガスと O_2 、 N_2 、 NO_2 等の反応性ガスとを含むスパッタリング雰囲気中で反応性スパッタリングを用いて成膜される。MoSiターゲットとしては、 $Mo : Si = 1 : 2$ （モル比）のターゲットが最も一般的であるが、MoSi系の膜は、通常波長が短くなると透過率が小さくなる傾向を示すため、露光波長の単波長化に伴ない、より透過性の大きい材料膜を得るために、MoSiターゲットのシリコンの量を70～95モル%としたターゲットを用いる

方法もある（例えば、特許文献 1 参照）。従来は、反応性ガスの流量、またはそれに加えターゲットの組成の制御を行うことによって、所定の露光波長に対する所望の光学特性を有する膜を得ていた。

【0012】

一方、LSI パターンの微細化に伴い、露光光源の波長（露光光波長）は、現行の i 線（364nm）、KrF エキシマレーザー光（248nm）から、ArF エキシマレーザー光（193nm）の実用化が進む中、ハーフトーン型位相シフトマスクブランクについても、i 線用、KrF エキシマレーザー光、ArF エキシマレーザー光用といった、露光波長に応じた光学特性（透過率、位相差）を有する位相シフト膜を有するものが要求されている。また、現行のハーフトーン型位相シフトマスクでは、ハーフトーン位相シフター部の露光光透過率が 6% 付近となるように膜設計がなされているものが主流であるが、さらなる高解像化に向けて透過率が高いものが要求されつつあり、9%、15% 等様々な透過率特性を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクスの要求が高まっている。

【0013】

また、ハーフトーン型位相シフトマスクブランクスにおける光学特性は、従来は、透過率で $\pm 1\%$ 、位相シフト量で $\pm 5^\circ$ といった範囲にブランクス間のばらつきを抑えることが要求されていた。しかし、近年においては、透過率で $\pm 0.4\%$ 、望ましくは $\pm 0.2\%$ 、位相シフト量で $\pm 4^\circ$ 、望ましくは $\pm 2^\circ$ が要求されるようになってきているが、露光波長の単波長化に伴ない、ばらつきを許容範囲内に制御することがいっそう困難となる傾向がある。そして、上記のような様々な光学特性を有する多品種のハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを同じ量産装置で量産した場合、それぞれの光学特性に対して光学特性がばらつかないように成膜条件を設定することが困難であった。

【0014】

【特許文献 1】

特許第 2989156 号

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、量産時におけるブラックス間の光学特性のばらつきを抑え、品質の揃ったハーフトーン型位相シフトマスクブラックスを効率よく製造する方法、その方法で得られたハーフトーン型位相シフトマスクブラックスおよび該マスクブラックスを用いて作製されたハーフトーン型位相シフトマスクを提供することを目的とするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、金属およびシリコンを含むターゲットを用い、反応性ガスを含む雰囲気下に反応性スパッタリングを行い透明基板上にハーフトーン膜を成膜して、ハーフトーン膜を少なくとも1層含む位相シフト膜を透明基板上に有するハーフトーン型位相シフトマスクブラックスを製造するに際し、前記ハーフトーン膜の成膜をある条件下で行うことにより、量産時における光学特性のばらつきが抑制されたハーフトーン型位相シフトマスクブラックスが効率よく得られ、その目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0017】

すなわち、本発明は、

(1) ハーフトーン膜を少なくとも1層含む位相シフト膜を透明基板上に有するハーフトーン型位相シフトマスクブラックスの製造方法において、

金属およびシリコンを含むターゲットを用い、反応性ガスを含む雰囲気下に反応性スパッタリングを行うことにより、前記透明基板上に前記ハーフトーン膜を成膜する工程を有し、

前記反応性スパッタリングによるハーフトーン膜の成膜が、反応性ガスの流量の変化に対して放電特性が安定となる領域から選択される反応性ガスの流量下に、前記ターゲットとして、所望のハーフトーン膜光学特性が得られるように金属とシリコンの組成比を選択したターゲットを用いて行われることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブラックスの製造方法、

【0018】

(2) ハーフトーン膜を少なくとも1層含む位相シフト膜を透明基板上に有し、

前記ハーフトーン膜の光学特性がそれぞれ異なる複数種のハーフトーン型位相シフトマスクブランクスの製造方法において、

金属およびシリコンを含むターゲットを用い、反応性ガスを含む雰囲気下に反応性スパッタリングを行うことにより、前記透明基板上に前記ハーフトーン膜を成膜する工程を有し、

前記反応性スパッタリングによるハーフトーン膜の成膜が、反応性ガスの流量の変化に対して放電特性が安定となる領域から選択される反応性ガスの流量下に、前記ターゲットとして、所望の異なるハーフトーン膜光学特性が得られるように金属とシリコンの組成比をそれぞれ選択した複数種のターゲットを用いて行われることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクス製造方法、

【0019】

(3) 反応性ガスが窒素、酸素、炭素、フッ素およびこれらの化合物の中から選ばれる少なくとも1種である上記(1)または(2)項に記載の方法、

(4) 上記(1)、(2)または(3)項に記載の方法によって製造されたことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクス、および

(5) 上記(4)項に記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを用いて製造されたことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク、
を提供するものである。

【0020】

なお、上記(1)および(2)における「位相シフトマスクブランクス製造方法」とは、広義に解し、位相シフトマスクブランクス製造方法をも含むものとする。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明のハーフトーン型位相シフトマスクブランクス製造方法は、ハーフトーン膜を少なくとも1層含む位相シフト膜を透明基板上に有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを製造する方法であり、前記位相シフト膜は、単層又は二層以上の多層構造を有し、かつ金属およびシリコンを含むターゲットを用い、反応性ガスを含む雰囲気下に反応性スパッタリングを行うことにより、成膜

されたハーフトーン膜を少なくとも 1 層含むものである。

【0022】

単層構造のハーフトーン膜からなる位相シフト膜としては、例えば金属とシリコンと、酸素、窒素、フッ素、炭素および水素の中から選ばれる少なくとも 1 種を含む材料から構成される膜を挙げることができる。ここで、金属としては、例えばモリブデン、タンタル、タングステン、クロム、チタン、ニッケル、パラジウム、ハフニウム、ジルコニウムなどの中から選ばれる少なくとも 1 種を含むものが挙げられる。

【0023】

また、多層構造の位相シフト膜としては、例えば前記単層のハーフトーン膜を二層以上積層させたもの、あるいはクロム、タンタル、ハフニウム、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、スズ、ランタン、タングステン、シリコンなどの中から選ばれる少なくとも 1 種を含む金属膜などの透過率調整層と、前記単層のハーフトーン膜を積層させたものなどが挙げられる。

なお、本発明における位相シフト膜は、位相シフト効果を得るために、位相差が略 180° になるように設定されている。

【0024】

一方、前記反応性ガスとしては、窒素、酸素、炭素、フッ素およびこれらの化合物の中から選ばれる少なくとも 1 種、具体的には、 O_2 、 N_2 、 NO_2 、 N_2O 、 CH_4 、 CO_2 、 CF_4 などの中から選ばれる少なくとも 1 種を用いることができる。また、反応性スパッタリングにおいて、前記反応性ガスと併用されスパッタガス（不活性ガス）としては、例えば Ar、He、Xe またはこれらの混合ガスなどが挙げられる。

【0025】

また、前記透明基板の材料としては、特に制限はなく、従来ハーフトーン型位相シフトマスクブランクスにおける透明基板の材料として慣用されているもの、例えばソーダ石灰ガラスやホワイトクラウンのようなソーダライムガラス；ホウケイ酸ガラス、無アルカリガラス、アルミノケイ酸ガラスのような低膨張ガラス

；合成石英のような石英ガラス、あるいはポリエステルフィルムのようなプラスチックフィルムなどが用いられるが、LSIやLCD用マスクの基板材料としては、ソーダ石灰ガラスおよび石英ガラスが好適である。

【0026】

本発明の方法における最大の特徴は、反応性スパッタリングによるハーフトーン膜の成膜を、反応性ガスの流量の変化に対して放電特性が安定となる領域から選択される反応性ガスの流量下に、前記ターゲットとして、所望のハーフトーン膜光学特性が得られるように金属とシリコンの組成比を選択したターゲットを用いて行うことにある。なお、ハーフトーン膜の光学特性がそれぞれ異なる複数種のハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを量産する場合には、前記ターゲットとして、所望の異なるハーフトーン膜光学特性が得られるように金属とシリコンの組成比をそれぞれ選択した複数種のターゲットを用いる。

【0027】

ここで、「放電特性が安定となる領域」とは、定電力スパッタリングの場合は、放電電流または放電電圧が、反応性ガスの流量の変化に対して、実質的に変化を示さない領域のことであり、定電流スパッタリングの場合は、放電電力または放電電圧が、反応性ガスの流量の変化に対して実質的な変化を示さない領域のことである。具体的には、反応性ガスの10SCCM（標準状態 cm^3/min ）の変化に対し、放電電圧の変化量が20V程度以内となる領域を指す。

【0028】

図1は、モリブデンとシリコンをモル比20：80で含むターゲットを用いた定電力スパッタリングにおいて、窒素ガスの流量と放電電圧との関係の1例を示すグラフであって、電力を2kWと一定に保持した定電力スパッタリングにおいて、スパッタリング雰囲気としてアルゴン（Ar：10SCCM）と窒素を用い、窒素の流量の変化に対する放電電圧の変化を示すグラフである。この図から分かるように、窒素の流量の変動に対し、放電電圧の変動が小さい、放電特性の安定領域が存在する。すなわち、図1では、窒素流量が約55SCCM以下において、放電電圧が約620～630Vの安定領域、および窒素流量が約80SCCM以上で、放電電圧が約350Vの安定領域が存在する。

【0029】

電圧などの放電特性の変化は、光学特性のばらつきに大きく影響するため、放電電圧が変化しない領域から窒素流量条件を設定する。図1においては、2つの安定領域が存在するが、形成されるハーフトーン膜の性能（透過率や位相差など）の点から、後者の放電電圧が約350Vの安定領域から窒素流量条件を設定することが好ましい。

【0030】

なお、前記図1においては、ターゲットとしてモリブデンとシリコンを含むものを、反応性ガスとして窒素を、スパッタガスとしてアルゴンを用いた定電力スパッタリングの例であるが、他のモリブデンとシリコンのモル比のターゲットまたは他の金属とシリコンを含むターゲット、あるいは他の反応性ガスや他のスパッタガスを用いた場合、さらには定電流スパッタリングの場合についても、同様のことがいえる。

【0031】

次に、金属とシリコンの組成比を変化させたターゲットを用意し、上で設定したガス流量条件を用いた場合に所望の光学特性が得られるような金属とシリコンの組成比のターゲットを選択する。なお、本発明者らの実験によれば、ターゲットの組成の微調整、例えば0.1モル%きざみ、あるいはそれ以下での調整を行うことによって消衰係数のコントロールが可能であることが分かった。

【0032】

したがって、放電特性の安定領域から選択されたガス条件において、例えば1モル%きざみに組成を変化させたターゲットを用いて所望の位相差（単層の場合は180°）となるようにハーフトーン膜を成膜した場合の透過率を測定することで条件出しを行い、所望の透過率が得られるターゲット組成を決定する。

【0033】

なお、ターゲットの組成比は、透過性の高い材料を得るため、化学量論的に安定な金属シリサイドの中で、シリコンの含有率が多い金属シリサイドの組成よりも、シリコンの含有量がさらに多くなるような組成より選択することが好ましく、より具体的にはシリコンの含有量が70～95モル%となるような範囲から選

択することが好ましい。シリコンの含有量が70モル%よりも小さいと、透過性の高い材料を得ることが困難となる。なお、KrFエキシマレーザより短い露光波長に用いるためには、シリコンは78モル%以上とすることが好ましく、またArFエキシマレーザより短い露光波長に用いるためには、シリコンは85モル%以上とすることが好ましい。一方、シリコンが95モル%を超えると、DCスパッタリングの際の放電安定性が損なわれる恐れがある。

【0034】

このように反応性ガスの流量の変化に対して放電特性が安定となる領域から選択される反応性ガスの流量下に、ターゲットとして、所望の光学特性が得られるように金属とシリコンの組成比を選択したターゲットを用いて反応性スパッタリングを行うことにより、所望の位相角および透過率を有し、かつそれらのばらつきが、位相角で、通常 $\pm 4^\circ$ 以内、好ましくは $\pm 2^\circ$ 以内、透過率で、通常 $\pm 0.4\%$ 以内、好ましくは $\pm 0.2\%$ 以内のハーフトーン膜を成膜することができる。

【0035】

本発明においては、ハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを量産する方法として、例えば枚葉方式およびインライン連続方式のいずれも採用することができる。

【0036】

まず、枚葉方式について説明する。

図2は、枚葉方式でハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを製造する際に用いられるDCマグネトロンスパッタリング装置の1例の模式図である。

このDCマグネトロンスパッタ装置は真空槽1を有しており、この真空槽1の内部にマグネトロンカソード2及び基板ホルダ3が配置されている。マグネトロンカソード2にはバックキングプレート4に接着されたスパッタリングターゲット5が装着されている。バックキングプレート4は水冷機構（図示せず）により直接または間接的に冷却されている。マグネトロンカソード2とバックキングプレート4及びスパッタリングターゲット5は電氣的に結合されている。基板ホルダ3には透明基板6が装着されている。

【0037】

真空槽 1 は排気口 7 を介して真空ポンプにより排気されている。真空槽内の雰囲気形成する膜の特性に影響しない真空度まで達した後、ガス導入口 8 から窒素を含む混合ガスを導入し、DC 電源 9 を用いてマグネトロンカソード 2 に負電圧を加え、スパッタリングを行う。真空槽 1 内部の圧力は圧力計 10 によって測定されている。

【0038】

透明基板 6 は、真空槽 1 に搬入され、この真空槽 1 において、スパッタリングにより薄膜が形成されたのち、前記真空槽 1 から搬出される。この一連のプロセスが複数枚の透明基板に対して順次行われ、該透明基板の搬入と搬出とを略一定間隔で行うことによって、成膜時間を複数枚のマスクブランクス間で一定にすることができる。

【0039】

次に、インライン連続方式について説明する。図 3 は、インライン連続方式でハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを製造する際に用いられるスパッタリング装置の 1 例の概略構成図である。

このスパッタリング装置は、パレット 11 に搭載された数枚の透明基板 6 上に、それぞれ連続して成膜を行うもので、1 つの真空チャンバ内において、搬送が行われながら、一連の成膜が行われる。したがって、この場合、複数種の膜を同一チャンバ内（同一の真空度）でスパッタ成膜することができる。なお、図 3 において、12 は導入チャンバ、13 はスパッタチャンバ、14 は取り出しチャンバである。

【0040】

本発明の方法によれば、このようにして、量産するに際し、光学特性のばらつきが抑制され、品質の揃ったハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを効率よく製造することができる。

本発明はまた、前述の方法で製造されたハーフトーン型位相シフトマスクブランクス、および該マスクブランクスを用いて製造されたハーフトーン型位相シフトマスクをも提供する。

【0041】

本発明のハーフトーン型位相シフトマスクは、前述のようにして作製されたハーフトーン膜を少なくとも1層含む位相シフト膜を透明基板上に有するマスクブランクスを用い、前記位相シフト膜に所定のパターンにしたがってその一部を除去するパターニング処理を施し、光半透過部と光透過部とで構成されるマスクパターンを形成することにより、作製することができる。

【0042】

前記パターニング処理方法としては特に制限はなく、従来ハーフトーン型位相シフトマスクの製造において採用されている公知の方法を用いることができる。例えば、マスクブランクの位相シフト膜上に電子線レジスト膜を形成し、所定のパターンに従って電子線を照射したのち、レジストの現像処理を行ってレジストパターンを形成する。次にこのレジストパターンをマスクとして位相シフト膜をドライエッチング処理したのち、残存レジストパターンを剥離することにより、光半透過部と光透過部を有する本発明のハーフトーン型位相シフトマスクが得られる。

【0043】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0044】

実施例1

前述の図2に示すDCマグネトロンスパッタリング装置を用い、枚葉方式により以下に示すようにして、透明基板上に、モリブデンとシリコンと窒素から実質的に構成された単層の光半透過膜を成膜し、KrFエキシマレーザー光(248nm)用ハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを250枚作製した。

【0045】

スパッタリングターゲットとして、Mo:Siモル比が20.0:80.0のものを、スパッタリング用ガスとして、アルゴンと窒素とヘリウムとの混合ガス(ガス流量:Ar=10SCCM、N₂=80SCCM、He=40SCCM)を用い、光半

透過膜の位相角がKrFエキシマレーザー光の波長において、ほぼ 180° となるように調整して、光半透過膜の成膜を行った。なお、前記ガス流量条件は、放電特性が安定な領域から選択された条件である。

その後、熱処理装置を用いて、 250°C にて30分間熱処理を行った。

【0046】

上記で得られた位相シフトマスクブランク（サイズ： 15.2 cm 角）について、KrFエキシマレーザー光の波長における位相角及び透過率のブランク間ばらつきを調べた。なお、測定は、測定エリア 13.2 cm 角における任意の6点の平均値を一基板の値とした。その結果を図4及び図5に示す。図4及び図5から位相角及び透過率のブランク間ばらつきは、それぞれ $\pm 1^\circ$ 以内、 $\pm 0.1\%$ 以内であった。本実施例によれば、光学特性の安定したKrFエキシマレーザー光用のハーフトーン位相シフトマスクブランクを量産することができた。

【0047】

実施例 2

実施例1と同様のDCマグネトロンスパッタリング装置を用い、枚葉方式により以下に示すようにして、透明基板上に、モリブデンとシリコンと窒素から実質的に構成された単層の光半透過膜を成膜し、ArFエキシマレーザー光（ 193 nm ）用ハーフトーン型位相シフトマスクブランクを250枚作製した。

【0048】

スパッタリングターゲットとして、Mo：Siモル比が $10.0:90.0$ のものを、スパッタリング用ガスとして、実施例1と同じ条件であるアルゴンと窒素とヘリウムとの混合ガス（ガス流量：Ar = 10 SCCM 、N₂ = 80 SCCM 、He = 40 SCCM ）を用い、光半透過膜の位相角がArFエキシマレーザー光の波長において、ほぼ 180° となるように調整して、光半透過膜の成膜を行った。

その後、熱処理装置を用いて、 250°C にて30分間熱処理を行った。

【0049】

上記で得られた位相シフトマスクブランク（サイズ： 15.2 cm 角）について、ArFエキシマレーザー光の波長における位相角及び透過率のブランク

間ばらつきを実施例 1 と同様な方法で調べた。その結果を図 6 及び図 7 に示す。図 6 及び図 7 から位相角及び透過率のブランクス間ばらつきは、それぞれ $\pm 1^\circ$ 以内、 $\pm 0.1\%$ 以内であった。本実施例によれば、光学特性の安定した ArF エキシマレーザー光用のハーフトーン位相シフトマスクブランクスを量産することができた。

【0050】

以上の実施例より、異なる露光波長用の複数のハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを製造するに際し、放電安定性に優れたガス条件を固定条件とし、ターゲットの組成を変化させることにより、同じ装置を用いて異なる光学特性のハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを量産性よく製造することができる。

【0051】

比較例 1

比較のため、実施例 1 と同様の装置を用い、スパッタリング用ガスとして、アルゴンと窒素とヘリウムとの混合ガス（ガス流量：Ar = 10 SCCM、N₂ = 60 SCCM、He = 40 SCCM）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして位相シフトマスクブランクスを作製した。

【0052】

その結果、位相角および透過率のブランクス間ばらつきは、それぞれ $\pm 5^\circ$ 以内、 $\pm 1\%$ 以内となり、実施例 1 に比べてばらつきが大きく、所望の安定した光学特性を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを量産することができなかった。

【0053】

なお、上記実施例では、2 種の露光波長用の 2 種類のハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを製造した例を示したが、2 種以上の露光波長用、あるいは透過率の異なる複数種についても量産できることは勿論である。

また、スパッタリング装置としては、上記実施例に記載されたような、枚葉式のスパッタリング装置に限らず、インライン式であってもよい。

【0054】

また、反応性ガスとしては、N₂ を用いたが、他の反応性ガスを用いてもよ

い。

さらに、上記実施例においては、単層のハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを製造したが、2層以上の多層からなるハーフトーン位相シフトマスクブランクの成膜において、本発明を適用してもよい。

【0055】

【発明の効果】

本発明によれば、量産するに際し、光学特性のばらつきを抑えることができるハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法、この方法により得られたハーフトーン型位相シフトマスクブランクスおよび該マスクブランクスを用いて作製されたハーフトーン型位相シフトマスクを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

定電力スパッタリングにおける窒素ガスの流量と放電電圧との関係の1例を示すグラフである。

【図2】

枚葉方式でハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを製造する際に用いられるDCマグネトロンスパッタリング装置の1例の模式図である。

【図3】

インライン連続方式でハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを製造する際に用いられるスパッタリング装置の1例の概略構成図である。

【図4】

実施例1で得られたハーフトーン型位相シフトマスクブランクス間における位相角のばらつきを示すグラフである。

【図5】

実施例1で得られたハーフトーン型位相シフトマスクブランクス間における透過率のばらつきを示すグラフである。

【図6】

実施例2で得られたハーフトーン型位相シフトマスクブランクス間における位相角のばらつきを示すグラフである。

【図 7】

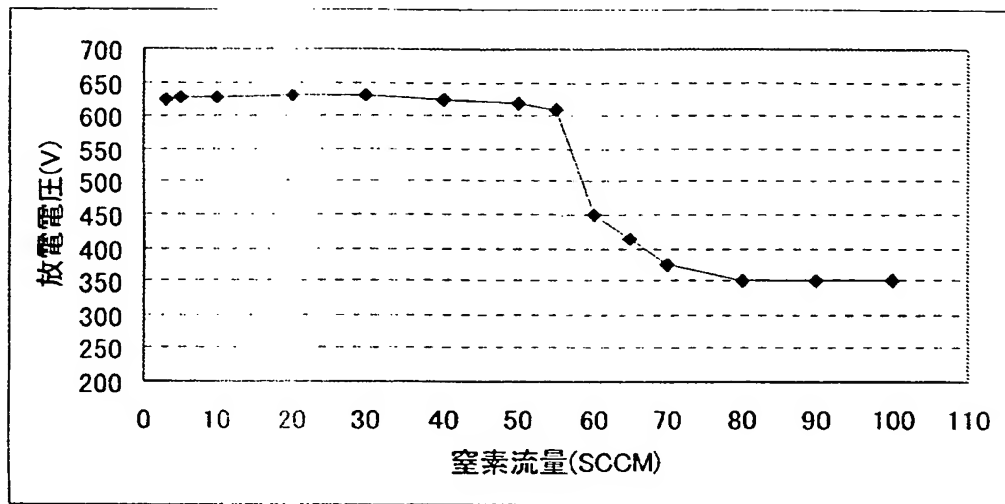
実施例 2 で得られたハーフトーン型位相シフトマスクブランクス間における透過率のばらつきを示すグラフである。

【符号の説明】

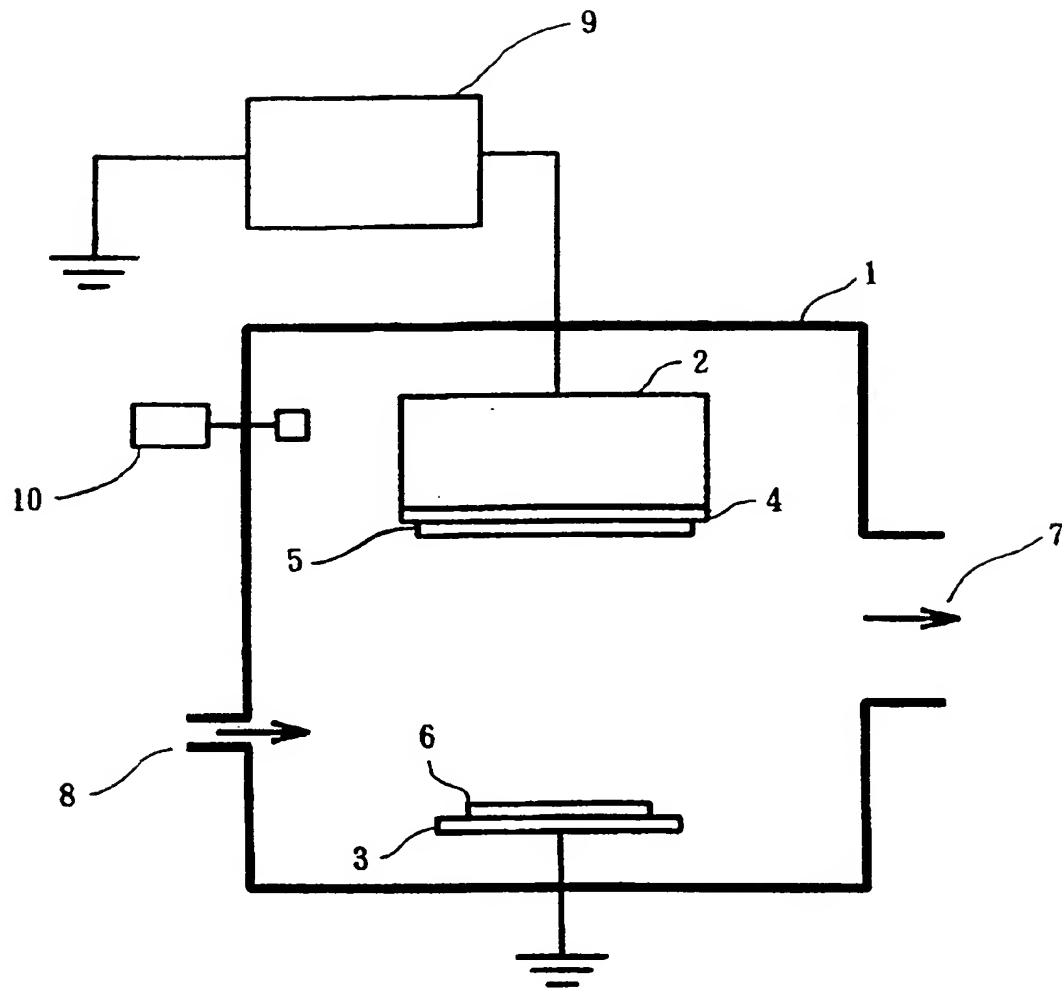
- 1 真空槽
- 2 マグネトロンカソード
- 3 基板ホルダ
- 4 バッキングプレート
- 5 スパッタリングターゲット
- 6 透明基板
- 7 排気口
- 8 ガス導入口
- 9 DC 電源
- 10 圧力計
- 11 パレット
- 12 導入チャンバ
- 13 スパッタチャンバ
- 14 取り出しチャンバ

【書類名】 図面

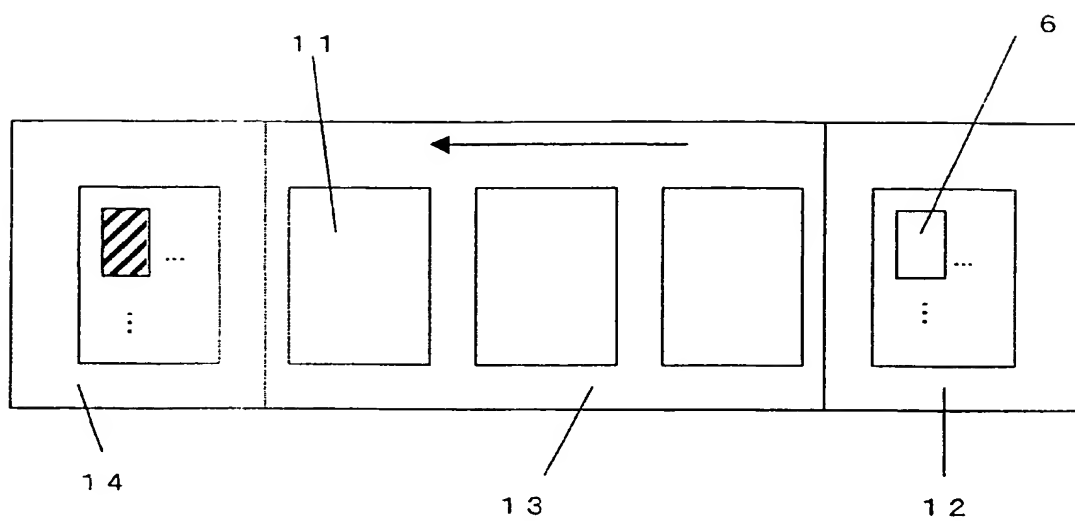
【図 1】



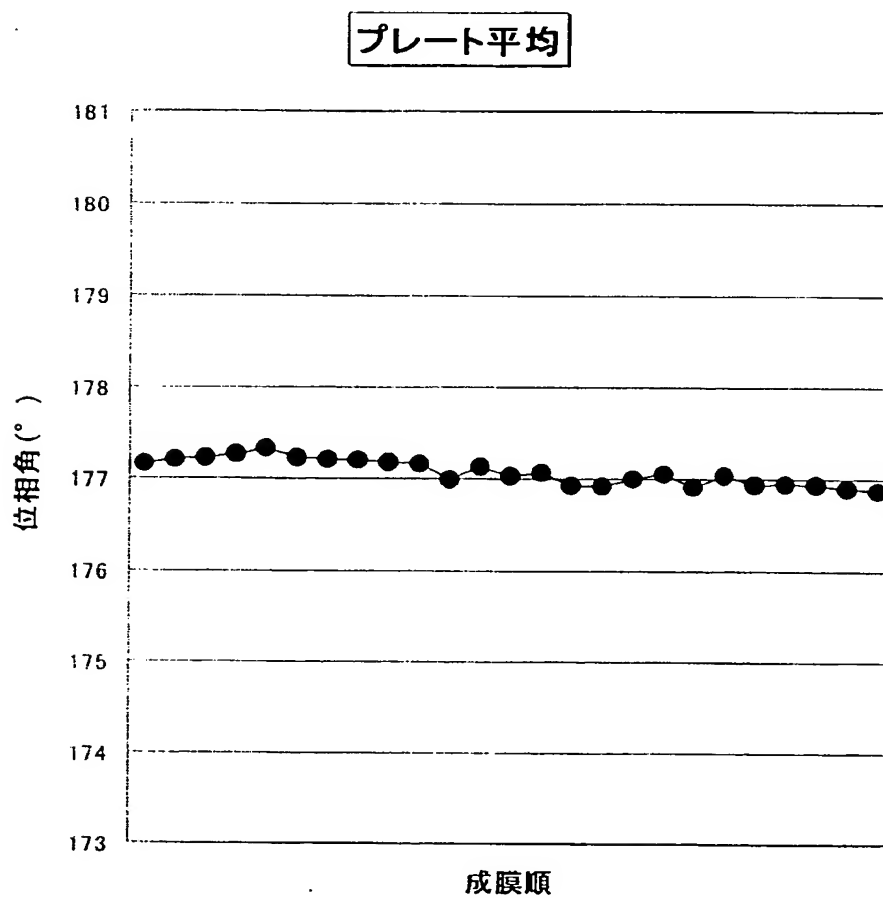
【図 2】



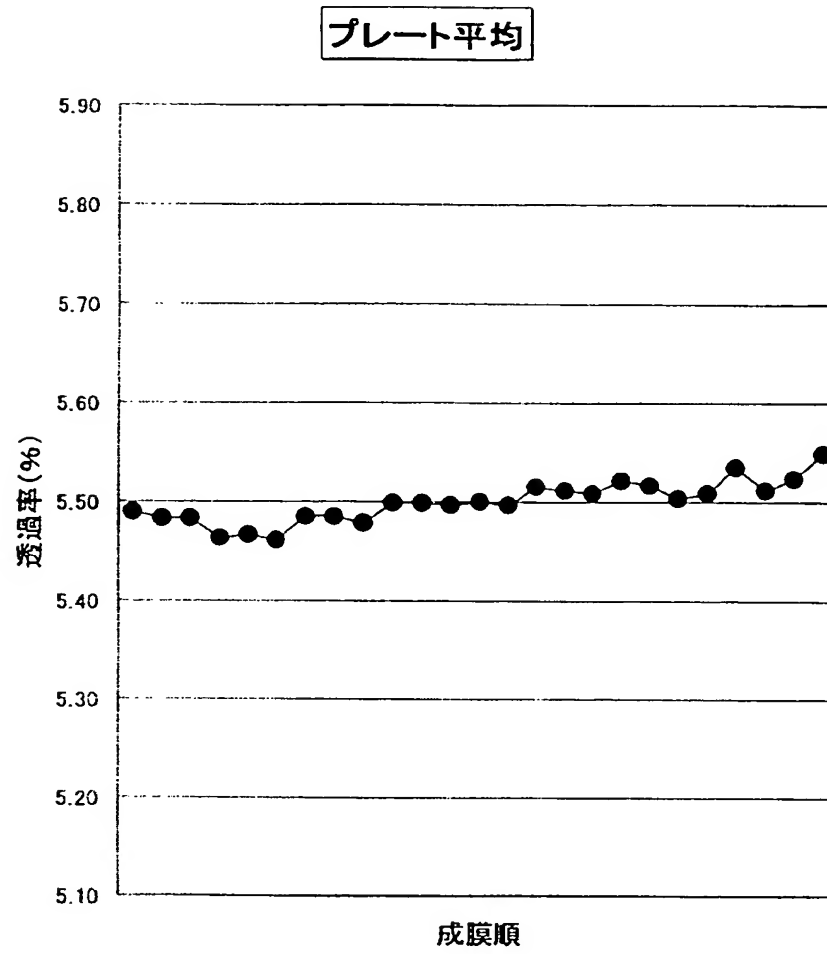
【図 3】



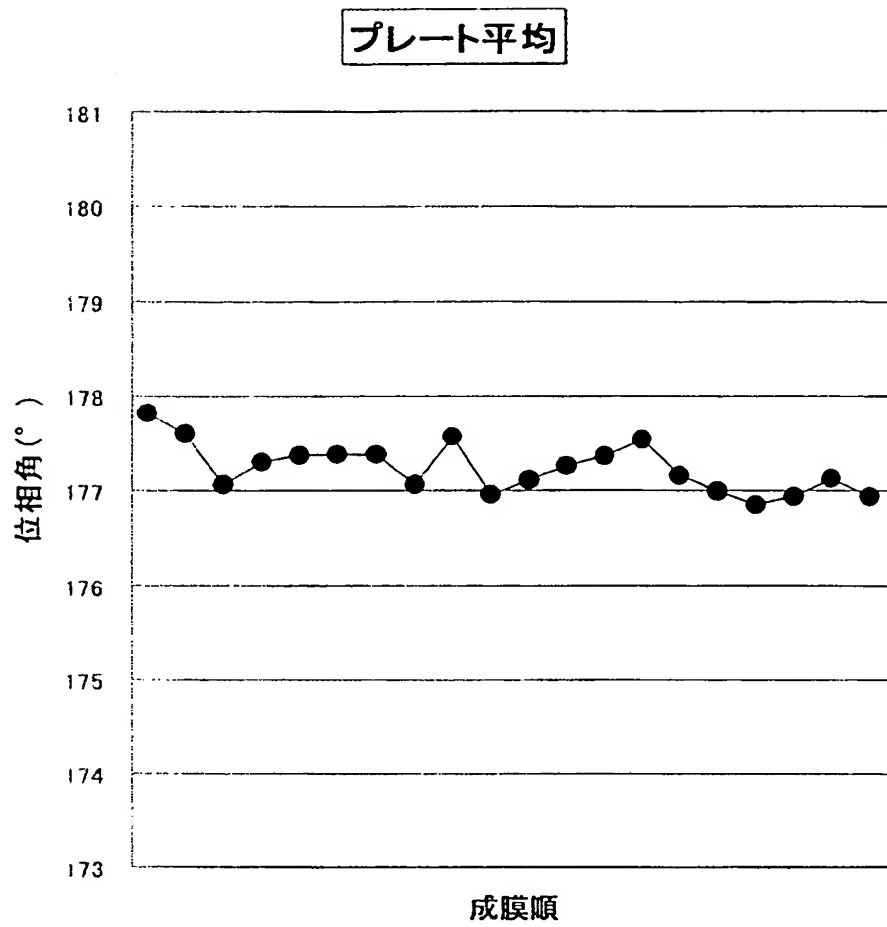
【図 4】



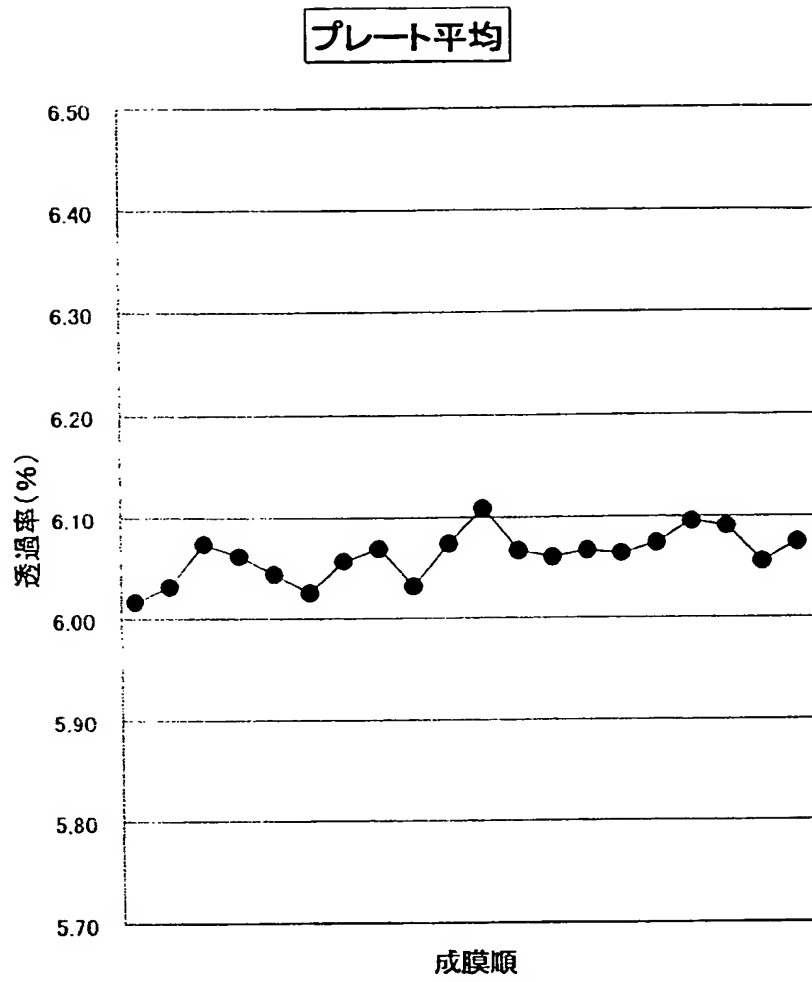
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 量産時における光学特性のばらつきを抑え、品質の揃ったハーフトーン型位相シフトマスクブランクスを効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 ハーフトーン膜を少なくとも 1 層含む位相シフト膜を透明基板上に有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクス of 製造方法において、

金属およびシリコンを含むターゲットを用い、反応性ガスを含む雰囲気下に反応性スパッタリングを行うことにより、前記透明基板上に前記ハーフトーン膜を成膜する工程を有し、

前記反応性スパッタリングによるハーフトーン膜の成膜が、反応性ガスの流量の変化に対して放電特性が安定となる領域から選択される反応性ガスの流量下に、前記ターゲットとして、所望のハーフトーン膜光学特性が得られるように金属とシリコンの組成比を選択したターゲットを用いて行われるハーフトーン型位相シフトマスクブランクス of 製造方法である。

【選択図】 なし

特願 2002-308345

出願人履歴情報

識別番号

[000113263]

1. 変更年月日 1990年 8月16日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
氏 名 ホーヤ株式会社
2. 変更年月日 2002年12月10日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
氏 名 HOYA株式会社